

# **METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING HYDROGEN AND METHANE USING MICROORGANISM**

**Publication number:** JP2003135089

**Publication date:** 2003-05-13

**Inventor:** NOIKE TATSUYA; HIRAO TOMOHIKO; SERIZAWA YOSHIYO; HONJO TAKAHISA

**Applicant:** TAKUMA KK; TOKYO GAS CO LTD

**Classification:**

**- international:** C12M1/00; C02F11/04; C12P3/00; C12P5/02; C12R1/145; C12M1/00; C02F11/04; C12P3/00; C12P5/00; (IPC1-7): C12P3/00; C02F11/04; C12M1/00; C12P5/02; C12M1/00; C12R1/145; C12P3/00; C12R1/145

**- european:**

**Application number:** JP20010340574 20011106

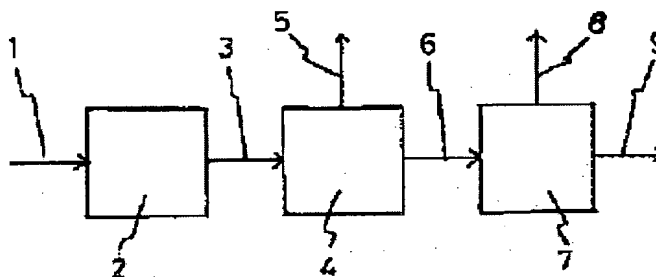
**Priority number(s):** JP20010340574 20011106

**Report a data error here**

## **Abstract of JP2003135089**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To fix the condition to sufficiently exhibit the action of a hydrogen- producing microorganism.

**SOLUTION:** A regenerable organic resource is used as a raw material, heat- treated at 50-90 deg.C and subjected to hydrogen fermentation with a hydrogen- producing microorganism to produce a biogas composed mainly of hydrogen and carbon dioxide. The hydrogen fermentation residue left after the generation of biogas is subjected to methane fermentation and the produced methane gas is used as a fuel, etc. Since the heat-treatment is carried out under an easily practicable condition, the method is effective for the practical use of the technology to produce hydrogen from a regenerable organic resource.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-135089

(P2003-135089A)

(43) 公開日 平成15年5月13日 (2003.5.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコード\*(参考)

C 1 2 P 3/00

C 1 2 P 3/00

Z 4 B 0 2 9

C 0 2 F 11/04

C 0 2 F 11/04

A 4 B 0 6 4

Z A B

Z A B Z 4 D 0 5 9

C 1 2 M 1/00

C 1 2 M 1/00

H

C 1 2 P 5/02

C 1 2 P 5/02

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-340574(P2001-340574)

(22) 出願日

平成13年11月6日(2001.11.6)

(71) 出願人 000133032

株式会社タクマ

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目3番23号

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 野池 達也

宮城県仙台市太白区大崎町6-6

(74) 代理人 100090505

弁理士 中尾 充

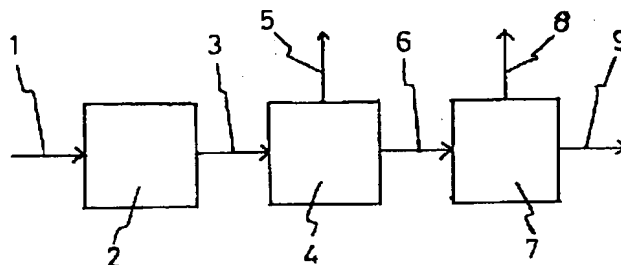
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微生物を用いた水素及びメタンの製造方法ならびに装置

(57) 【要約】

【課題】 水素生成菌がその作用を十二分に奏することのできる条件を整える。

【解決手段】 再生可能有機性資源を原料として50～90℃の加熱処理を施した後、水素生成菌により原料を水素発酵して水素及び二酸化炭素を主成分とするバイオガスを発生させる。バイオガスを発生させた後の水素発酵残さをメタン発酵してメタンを発生させ燃料等に利用する。加熱処理は実行容易な条件で施せるので再生可能有機性資源を原料に水素を製造する技術の実用化に効果的である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機物を原料として50～90℃の加熱処理を施した後、水素生成菌により原料を水素発酵して水素および二酸化炭素を主成分とするバイオガスを発生させることを特徴とする微生物を用いた水素製造方法。

【請求項2】有機物を原料として50～90℃の加熱処理を施した後、水素生成菌により原料を水素発酵して水素および二酸化炭素を主成分とするバイオガスを発生させ、バイオガスを発生させた後に残る水素発酵残さをメタン発酵してメタンを生成させることを特徴とする水素およびメタン製造方法。

【請求項3】原料となる有機物を50～90℃に加熱処理する加熱装置と、加熱処理された有機物を原料として、水素生成菌により水素および二酸化炭素を主成分とするバイオガスを発生させる水素発酵槽とを含んでなることを特徴とする水素製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、再生可能有機性資源などの有機物を原料とする、微生物を用いた水素およびメタンの製造方法、ならびに装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】水素は、環境汚染のないクリーンな燃料として広い用途が期待され、次世代の有力なエネルギー源の一つにあげられている。現在、水素は主に化石燃料から製造されているが、製造工程において環境汚染の原因になる物質を排出するという問題があり、これに代わるクリーンで効率のよい水素生産技術の実用化がまねられている。

【0003】最近注目を浴びている、微生物を用いて有機性物質を発酵させ水素を製造する、いわゆる水素発酵法は、バイオマス、有機性廃棄物、有機性排水などの再生可能有機性資源を原料にして、水素生成菌により水素を製造できる有用な水素の製造手段であり、多くの技術的な提案がなされている（例えば、特開平8-191683号公報、特開2000-102397号公報の記載）。さらに、水素生成菌は、水素と同時に有機酸を生成し、水素発酵後の残さには有機酸が多く含まれ、また、セルロース、ヘミセルロース蛋白質などの有機成分が残るので、その処理が必要になる。この問題に関しては、例えば、メタン発酵してバイオガスから水素とメタンとを発生させる提案（特開2001-149983号公報の記載）がみられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、水素発酵は多くの利点を有し多くの提案がなされているにもかかわらず、その実用化は進んでいない。実験室的には水素生成菌の作用により連続して水素生成することが可能である。しかし、水素発酵は実用的に必ずしも円滑に行われない。本発明は、水素生成菌の作用が実用的に実施で

きない理由を明らかにし、再生可能有機性資源を原料とする微生物を用いたクリーンな水素製造方法および装置において、水素生成菌がその作用を十二分に奏することのできる条件を整えることを課題に研究の結果、完成したものである。あわせて、水素発酵において排出される発酵残さについても、環境保全上の問題を生じないことを課題にした。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明は、有機物を原料として50～90℃の加熱処理を施した後、水素生成菌により原料を水素発酵して水素および二酸化炭素を主成分とするバイオガスを発生させることを特徴とする微生物を用いた水素製造方法を提供する。さらに、有機物を原料として50～90℃の加熱処理を施した後、水素生成菌により原料を水素発酵して水素および二酸化炭素を主成分とするバイオガスを発生させ、バイオガスを発生させた後に残る水素発酵残さをメタン発酵してメタンを生成させることを特徴とする水素およびメタン製造方法を提供する。

【0006】また、本発明は、原料となる有機物を50～90℃に加熱処理する加熱装置と、加熱処理された有機物を原料として、水素生成菌により水素および二酸化炭素を主成分とするバイオガスを発生させる水素発酵槽とを含んでなることを特徴とする水素製造装置を提供する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明に係る、微生物を用いた水素およびメタンの製造方法、ならびに装置を、実施形態例をあげ図面を参照して説明する。図1は本発明に係る微生物を用いた水素およびメタン製造の構成を示すブロック図である。

【0008】水素発酵法は、一般的に原料の有機性物質を水素発酵槽に供給し、水素生成菌の存在下に、pH 5～7前後、約25～35℃の温度範囲で8～24時間の滞留時間を維持し、水素および二酸化炭素を主成分とするバイオガスを発生させるものである。そして、原料にバイオマス、有機性廃棄物、有機性排水などの再生可能有機性資源を容易に利用できることが特長の一つである。

【0009】さて、実験室的には水素生成菌の作用により連続して水素生成することが可能である。しかし、水素発酵は実用的に必ずしも円滑に進行しない。その原因を追跡し、その大きな理由の一つとして、水素生成菌の水素生成作用が乳酸菌などの雑菌の影響をきわめて受けやすいことが判った。実験室では研究を目的として水素生成菌の活動を円滑に進める関係上、通常、121℃、20分間の加圧滅菌処理を行い、雑菌が混入していない条件下において水素生成菌のみの作用により水素を連続して生成させている。ところが、実用を目指して有機性廃棄物などの再生可能有機性資源を原料とする発酵を進

めると、原料に付着して混入する微生物、とくに乳酸菌などによって水素生成菌の作用が阻害され、水素の発生量が大幅に減少しあるいは事実上水素の発生が停止してしまうことが判った。乳酸菌が水素生成菌の作用を阻害していることを実験によって確かめたので、つぎにその内容を示す。

#### 【0010】実験例

雑菌（乳酸菌）が水素生成菌の水素生成能に与える影響を実験したので、その内容を説明する。実験には表1に記載した3種類の水素生成菌（*Clostridium*属）及び雑菌としておから（豆腐殻）から分離された2種類の乳酸菌を用い、続けて2回のバッチ処理を行い水素の生成状態を調べた。使用した菌種と実験の結果とを表1に示す。

【0011】実験1～3では雑菌が存在しない条件下での水素生成菌のブランク実験を行った。1回目の実験において9mlのPYG培地に1mlの水素生成菌の懸濁液を加え、水温35℃において18時間の振とう培養を行い、水素の生成状況を調べた。引き続き、2回目の実験を行い、新たに9mlのPYG培地に1回目に得られた培養液1mlを加えて、1回目と同じ条件で振とう培養し、水素の生成状況を調べた。

【0012】実験4～9では雑菌として乳酸菌の存在下における水素生成菌の作用効果を観察した。1回目の実験

#### 使用菌株

水素生成菌	乳酸菌	第1回	第2回
C112	なし	+	+
C113	なし	+	+
C194	なし	+	+
C112	Lb	±	—
C113	Lb	±	—
C194	Lb	±	—
C112	Ec	±	—
C113	Ec	±	—
C194	Ec	±	—
C112	Lb上清	±	±
C112	Ec上清	±	±

- 注 C112 : *Clostridium acetobutylicum* IAM19012株  
 C113 : *Clostridium acetobutylicum* IAM19013株  
 C194 : *Clostridium butyricum* IAM14194株  
 Lb : *Lactobacillus paracasei* ssp. *Tolerans* (おから由来)  
 Ec : *Enterococcus durans* (おから由来)  
 + : 顕著な水素生成を確認  
 ± : 微量の水素生成を確認  
 — : 水素生成全くなし

【0016】ところで、実験室と同じ条件で実地の原料を処理することは現実的ではない。本発明においては、

実験において9mlのPYG培地に1mlの水素生成菌の懸濁液と乳酸菌の懸濁液1mlとを加え、実験1の1回目と同じ条件で振とう培養し、水素の生成状況を調べた。引き続き、2回目の実験を行い、新たに9mlのPYG培地に1回目に得られた培養液1mlと乳酸菌の懸濁液1mlとを加えて、1回目と同じ条件で振とう培養し、水素の生成状況を調べた。

【0013】実験10～11では、1回目の実験において9mlのPYG培地に1mlの水素生成菌の懸濁液と乳酸菌培養上澄液3mlとを加え、実験1の1回目と同じ条件で振とう培養し、水素の生成状況を調べた。引き続き、2回目の実験を行い、新たに9mlのPYG培地に1回目に得られた培養液1mlと乳酸菌培養上澄液3mlとを加えて、1回目と同じ条件で振とう培養し、水素の生成状況を調べた。

【0014】前記実験の結果、水素生成菌を単独で用いた実験1～3では、バッチ処理1回目、2回目共に水素生成能が維持されていたが、乳酸菌を混合した実験4～9においては2回目の培養において水素生成能が見られなくなり、乳酸菌培養上澄液を混合した実験10、11においては2回目の培養において水素生成能が大幅に低下し乳酸菌の影響が認められた。

#### 【0015】

#### 【表1】 測定結果

第1回	第2回
+	+
+	+
+	+
±	—
±	—
±	—
±	—
±	—
±	—
±	±
±	±

有機性原料1を水素発酵に供するに当たって、前処理として比較的低温の50～90℃において、好ましくは6

0～80℃の範囲において、原料1に加熱処理2を施すことにより水素生成を阻害する微生物、たとえば水素資化性細菌や乳酸菌などを不活化させ、その影響を排除する。一方、芽胞性である水素生成菌は、孢子を形成するために熱耐性を有し、前記温度範囲の加熱処理で活性を失うことはない。

【0017】前記の加熱処理を施された有機性原料3を水素発酵槽4に供給し、水素生成菌の作用を利用して水素発酵させ、水素と二酸化炭素とを主成分とするバイオガス5を発生させる。加熱処理後の原料3を水素発酵槽4に供給するので、槽内における水素生成菌の水素生成能は失われることなく作用し連続して水素を生成させることができる。原料1にバイオマス、有機性廃棄物、有機性排水などの多様な再生可能有機性廃棄物を使用して水素を製造することができる。発生させたバイオガス5は、たとえば、送気ブロウにより膜分離法や吸着法など水素分離装置に送入され、水素を分離する。分離した水素は次工程に送り、必要によっては精製して、使用し又は貯蔵する。

【0018】バイオガスを発生させた後の水素発酵残さ6は、好ましくは、メタン発酵槽7に送りてメタン8を生成させる。メタン発酵によって、水素発酵残さ6に含まれる有機酸や残留有機成分を分解してメタン8を生成させてメタンとして回収し、燃料や合成ガスに改質して利用する。残留有機成分量を低減した発酵残さ9は系

外に取り出される。

【0019】

【発明の効果】本発明を利用し、原料に加熱処理を施した後に水素発酵を行うことにより、水素生成菌の水素生成能が安定するので、連続的に水素を生成して利用できるようになる。本発明の加熱処理は、実行容易な条件で施せるので、再生可能有機性資源を原料に水素を製造する技術の実用化に効果的である。そして、水素発酵の後にメタン発酵を行うことで水素回収後の水素発酵残さからメタンを回収し、残さ中の有機成分が低減され、その後の処理が容易になる。

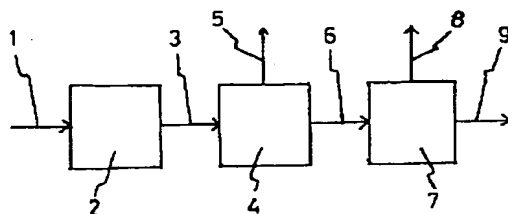
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る微生物を用いた水素およびメタン製造の構成を示すブロック図

【符号の説明】

1：原料	2：加熱
処理装置（工程）	
3：原料（加熱処理済）	4：水素
発酵槽（工程）	
5：バイオガス（水素・二酸化炭素等）	6：水素
発酵残さ	
7：メタン発酵槽（工程）	8：メタ
ン・二酸化炭素等	
9：発酵残さ	

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード（参考）

//(C 1 2 M 1/00

C 1 2 R 1:145

C 1 2 R 1:145)

(C 1 2 P 3/00

C 1 2 R 1:145)

(72)発明者 平尾 知彦

兵庫県尼崎市金楽寺町2丁目2番33号株式会社タクマ内

(72)発明者 本荘 崇久

東京都港区海岸1丁目5番20号東京瓦斯株式会社内

(72)発明者 芹澤 佳代

兵庫県尼崎市金楽寺町2丁目2番33号株式会社タクマ内

F ターム(参考) 4B029 AA02 BB02 CC01 CC02 DA05

DG04

4B064 AA03 AB03 CA02 CC21 CD22

CD24 DA11 DA16

4D059 AA03 AA07 BA11 BA12 BA21

BA34 BA48 CC03 EB06